

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253635

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/16	K E S		C 08 L 23/16	K E S
C 08 K 5/14			C 08 K 5/14	
C 08 L 9/00	L A Y		C 08 L 9/00	L A Y
// C 08 F 4/642	M F G		C 08 F 4/642	M F G

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全22頁)

(21)出願番号	特願平7-59291	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成7年(1995)3月17日	(72)発明者	川崎雅昭 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
		(72)発明者	岡田圭司 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
		(72)発明者	東條哲夫 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性(耐熱性)、耐へたり性にも優れた熱空気架橋物を得ることができるエチレン系共重合ゴム組成物を提供する。

【構成】(A)特定のメタロセン系触媒で製造されるエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部と、(B)有機過酸化物0.05~10重量部とを含むエチレン系共重合ゴム組成物。該エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、(1)(a)エチレン単位と(b)炭素数3~20の α -オレフィン単位とを、40/60~95/5[(a)/(b)]のモル比で含有し、(2)ヨウ素価が1~50であり、(3)極限粘度 $[\eta]$ が、0.1~1.0 dl/gであり、好ましくは(4)D($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下、(5)B値が1.00~1.50、(6)Tgが-50°C以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記に示すエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体と、
エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体 (A) 1
00重量部に対して、

(B) 有機過酸化物 0.05~1.0重量部とを含むこ
とを特徴とする熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成
物；該エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体

(A) は、

下記式 [I] または [II] で示されるメタロセン化合物

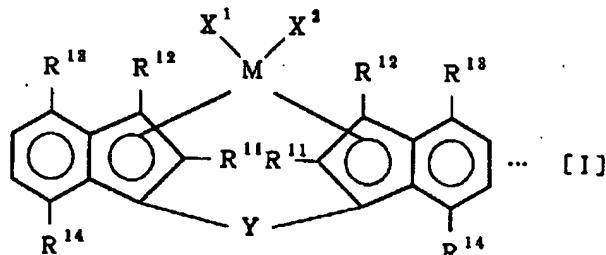
を含むメタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、
(b) 炭素数3~20の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリ
エンとをランダム共重合させて得られ、

(1) (a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3~
20の α -オレフィンから導かれる単位とを、40/6
0~95/5 [(a)/(b)] のモル比で含有し、

(2) ヨウ素価が1~50であり、

(3) 135°Cデカリン中で測定される極限粘度 [η]
が、0.1~1.0 dl/g である；

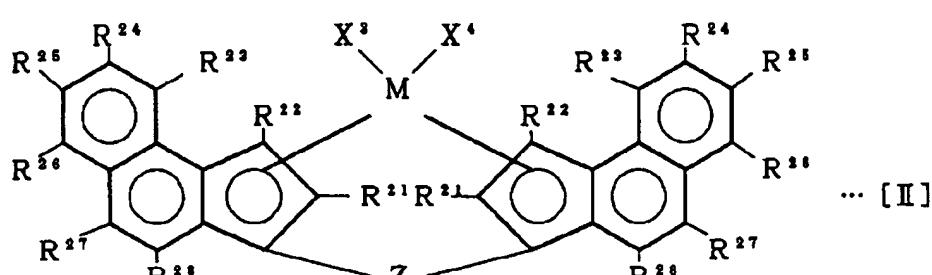
【化1】



[式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、
R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン
で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基、
ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基
またはリン含有基であり、
R¹³およびR¹⁴は、それぞれ炭素数1~20のアルキル
基であり、
X¹およびX²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1
~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化
水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~
20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有
基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-
S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P
(R⁷)₂-、-P(O)(R⁷)₂-、-BR⁷-または
-AlR⁷-である。(ただしR⁷は水素原子、ハロゲ
ン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20
のハロゲン化炭化水素基である。)]、

【化2】

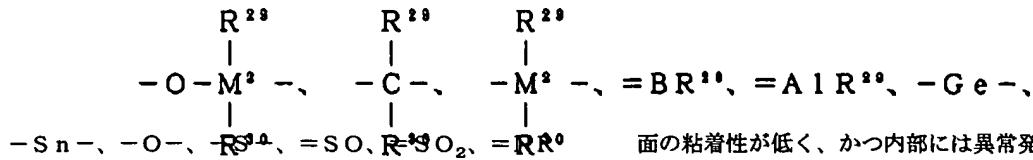
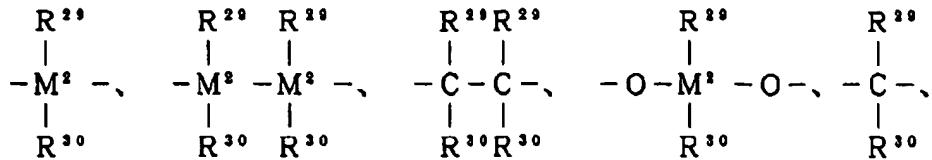


[式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、Z
R²¹は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原
子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素数
1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基ま
たは-NR₂、-SR、-OSiR₃、-SiR₃または
-PR₂基(Rはハロゲン原子、炭素数1~10のアル
キル基または炭素数6~10のアリール基)であり、
R²²~R²⁸は、上記のR²¹と同様であるか、あるいは隣
接するR²²~R²⁸がそれらの結合する原子とともに、芳
香族環または脂肪族環を形成していてもよく、

X³およびX⁴は、互いに同じでも異なっていてもよ
く、水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素数1~10
のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数
6~10のアリール基、炭素数6~10のアリールオキ
シ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数7~40
のアリールアルキル基、炭素数7~40のアルキルアリ
ール基、炭素数8~40のアリールアルケニル基であ
り、

【化3】

Zは、



(ただし R^{29} および R^{30} は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のフルオロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のフルオロアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数8～40のアリールアルケニル基または炭素数7～40のアルキルアリール基であるか、または R^{29} と R^{30} とはそれぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよく、 M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。)]

【請求項2】前記エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、

(4) 該共重合体(A)の ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比D($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下であり、

(5) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が1.00～1.50であり；

$$B = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

(式中、 $[P_E]$ は、ランダム共重合ゴム中の(a)エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は、ランダム共重合ゴム中の(b) α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ は、ランダム共重合ゴムにおける全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)、

(6) DSCで求められるガラス転移温度 T_g が-50℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物。

【請求項3】前記エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)を形成する(b) α -オレフィンは、炭素数4～10の α -オレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物に関する、特にさらに詳しくは架橋物表

面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性(耐熱性)、耐へたり性にも優れた架橋物を得ることができる熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン・プロピレン共重合ゴム(EPM)、あるいはジエンとしてエチリデンノルボルネンを用いたエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム(EPDM)などのエチレン系共重合ゴムは、主鎖中に不飽和結合のない分子構造を有しており、汎用の共役ジエン系ゴムに比べて、耐熱性、耐候性などの耐環境老化性に優れているため、自動車用部品、電線用材料、建築土木資材、工業材部品などの用途に広く利用されている。

【0003】近年これらの用途で用いられるエチレン系共重合ゴム製品は、使用環境の過酷化に伴って、より一層優れた耐熱性、耐環境老化性が望まれている。このようなエチレン系共重合ゴムは通常加硫剤を用いて加硫ゴムを形成して用いられるが、通常加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物などのイオウ系加硫剤あるいは有機過酸化物が用いられている。

【0004】これらのうち、イオウ系加硫剤を用いて加硫すると、モノサルファイト結合あるいはポリサルファイト結合によって分子間は架橋され、この結合は熱に弱く、耐熱用途には不向きな加硫ゴムが得られる。

【0005】これに比べて有機過酸化物を用いて加硫した場合には、シグマ結合によって分子間架橋するため、熱に対して安定な加硫ゴムが得られることが知られている。ところでEPT、EPDMなどのゴム押出成形品を架橋させるには、予め加硫剤を含む押出成形品を、一般に加圧蒸気下にパッチ式で行なうか、あるいは熱風下に連続的に行なわれている。

【0006】このように加圧蒸気あるいは熱風下に行なわれるゴム押出成形品の架橋(以下、熱空気架橋といふ)を、有機過酸化物の存在下で行なう場合には、ゴム成形品表面に空気(酸素)が接すると、架橋が充分に進行せず、かつ軟化劣化を起こしてしまい、架橋物表面が粘着性になってしまふという問題点があった。

【0007】このように有機過酸化物を含む押出成形品

を熱空気によって架橋させて得られる架橋物表面の粘着性を改良する方法としては、EPT、EPDMに、シリコーンゴムとビスマレイミド化合物とをブレンドする方法（特公昭58-13093号公報）、エチレン含量の極めて高いEPDMを使用する方法（特開昭64-7552号公報）、ジエンとしてジシクロペンタジエンを使用したEPDMと、ポリオルガノシロキサンとをブレンドする方法（特開平4-293947号公報）などが提案されている。

【0008】しかしながら上記の方法によても、架橋物表面の粘着性が充分に改良されなかったり、EPM、EPDMと配合成分とが分散不良を起こしたり、架橋物の耐寒性が低下したりして、満足のいく架橋品が得られていない。

【0009】このためEPM、EPDM成形品を熱空気架橋させる際には、依然として耐熱用途には不向きないオウ系加硫剤が用いられているのが実情である。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、さらに詳しくは、架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性（耐熱性）、耐へたり性にも優れた架橋物を得ることができる熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム

組成物を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、（A）下記に示すエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体と、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して、（B）有機過酸化物 0.05～1.0重量部とを含むことを特徴としている。

【0012】該エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）は、下記式【I】または【II】で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、（a）エチレンと、（b）炭素数3～20の α -オレフィンと、（c）非共役ポリエンとをランダム共重合させて得られ、

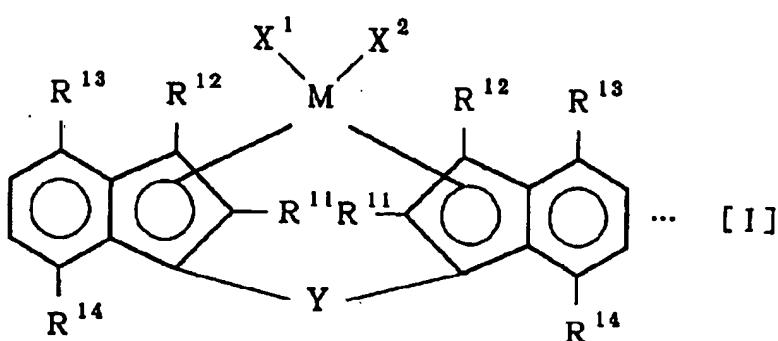
（1）（a）エチレンから導かれる単位と、（b）炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる単位とを、40/60～95/5【（a）/（b）】のモル比で含有し、

（2）ヨウ素価が1～50であり、

（3）135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.1～1.0dl/gである；

【0013】

【化4】

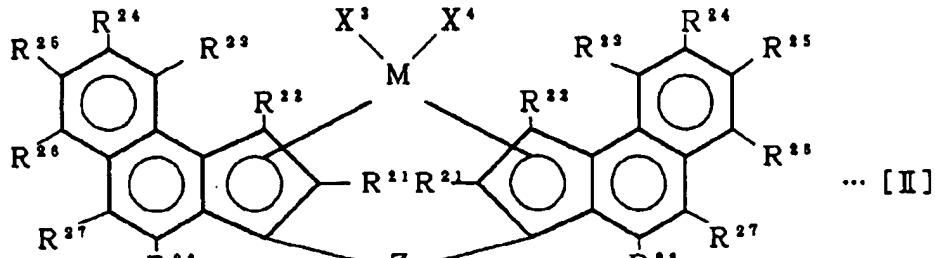


【0014】〔式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基であり、X¹およびX²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハ

ロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)₂、-P(O)(R⁷)-、-BR⁷-または-A₁R⁷-である。（ただしR⁷は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。）〕、

【0015】

【化5】



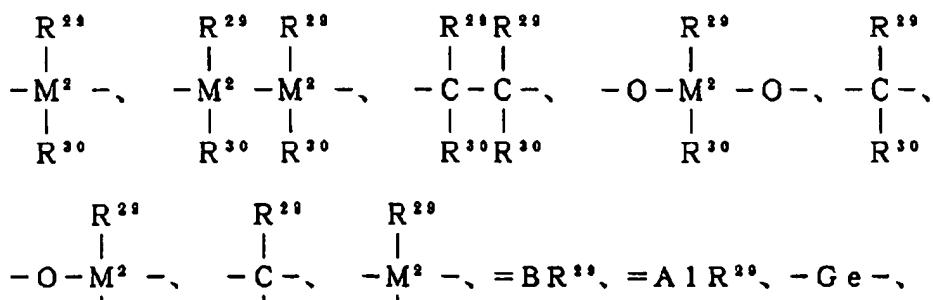
【0016】〔式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、R²¹は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または-NR₂、-SR、-OSiR₃、-SiR₃または-PR₂基（Rはハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基）であり、R²²～R²⁸は、上記のR²¹と同様であるか、あるいは隣接するR²²～R²⁸がそれらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよく、X

³ およびX⁴R²⁸は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数7～40のアルキラリール基、炭素数8～40のアリールアルケニル基であり、

【0017】

【化6】

Zは、



【0018】-Sn-R³⁰O-、-SR³⁰=SO、R²⁹O₂、=NR²⁹、=CO、=PR²⁹または=P(O)R²⁹である。（ただしR²⁹およびR³⁰は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のフルオロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のフルオロアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数8～40のアリールアルケニル基または炭素数7～40のアルキルアリール基であるか、またはR²⁹とR³⁰とはそれぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよく、M²は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。）】

上記のエチレン・α-オレフィン・ポリエン共重合体(A)は、前記特性(1)～(3)に加えて、さらに
(4)該共重合体(A)の¹³C-NMRスペクトルにおけるT_ααに対するT_αβの強度比D(T_αβ/T_αα)が0.5以下であり、
(5)¹³C-NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が1.00～1.50であり；
B値=[P_{OE}]/(2·[P_E]·[P_O])

（式中、[P_E]は、ランダム共重合ゴム中の(a)エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、[P_O]は、ランダム共重合ゴム中の(b)α-オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、[P_{OE}]は、ランダム共重合ゴムにおける全ダイアド(dyad)連鎖数に対するα-オレフィン・エチレン連鎖数の割合である）、
(6) DSCで求められるガラス転移温度T_gが-50℃以下であることが望ましい。

【0019】上記のようなエチレン・α-オレフィン・ポリエン共重合体(A)を形成する(b)α-オレフィンの炭素数は、4～10であることが好ましい。本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、上記のようなエチレン・α-オレフィン・ポリエン共重合体(A)とともに、他の成分を含有することができ、具体的に、エチレン・α-オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10～200重量部、軟化剤を10～200重量部の量で含有することができる。

【0020】本発明に係る加硫ゴムは、上記のようなゴム組成物から得られる。

【0021】

【発明の具体的説明】本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、この共重合体(A)に対して特定量の有機過酸化物とを含有している。

【0022】以下まずこのエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)について説明する。

(A) エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体

本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物を形成するエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体は、後述するような特定のメタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、(b) 炭素数3～20の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られる。

【0023】この(b) 炭素数3～20の α -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘptaデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組合わせが挙げられる。

【0024】これらのうち、炭素数4～10の α -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが好ましく用いられる。また(c) 非共役ポリエンとしては、具体的にはたとえば、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,5-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、3-メチル-1,6-ヘプタジエン、4-メチル-1,6-ヘプタジエン、4-エチル-1,6-ヘプタジエン、4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジエン、4-エチル-1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノ

ナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエンなどの脂肪族ポリエン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタシン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタンなどの脂環族ポリエン、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエンなどを挙げることができる。

【0025】これらの非共役ポリエンは、2種以上組合させて用いることもできる。本発明では、これらのうちでも炭素数が7以上である非共役ポリエンが好ましく、たとえば7-メチル-1,6-オクタジエン(MOD)、エチリデンノルボルネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCPD)などが好ましく用いられる。

【0026】(1) (a) エチレン/(b) α -オレフィン成分比

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3～20の α -オレフィン(以下単に(b) α -オレフィンということもある)から導かれる単位とを、40/60～95/5好ましくは40/60～90/10特に好ましくは50/50～85/15((a) エチレン成分/(b) α -オレフィン成分)のモル比で含有している。

【0027】このようなエチレン成分/ α -オレフィン成分比のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体は、低温柔軟性および耐熱性のいずれにも優れている。なおエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体は、このエチレン/ α -オレフィン成分比が95/5を超える。

ると樹脂物性を示すようになって低温柔軟性が低下し、一方40/60未満であると耐熱性が低下する傾向にある。

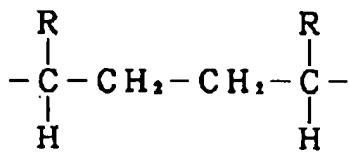
【0028】(2) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体の非共役ポリエン成分量の一指標であるヨウ素価は、1~50好ましくは5~40である。

【0029】(3) 極限粘度 [η]

エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体の135°Cデカリン中で測定される極限粘度 [η] は、0.1~1.0 dl/g 好ましくは0.5~7 dl/g さらに好ましくは0.9~5 dl/g である。

【0030】さらに本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体は、下記の特性(4)~



$T_{\alpha\beta}$

【0033】ランダム共重合体の強度比Dは、下記のようにして求めることができる。ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて、試料濃度5重量%のヘキサクロロブタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を、67.8 MHz、25°Cにて d_6 -ベンゼン(128 ppm)基準で測定する。

【0034】 ^{13}C -NMRスペクトルの解析は、基本的にリンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry 43, p1245(1971))、J.C.Randall(Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に従って行なった。

【0035】ここで上記の強度比Dについて、エチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体を例にとってより具体的に説明する。このエチレン・1-ブテン・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルでは、3.9~4.0 ppmに現われるピークが $T_{\alpha\alpha}$ に、また3.1~3.2 ppmに現われるピークが $T_{\alpha\beta}$ に帰属される。

【0036】強度比Dは、それぞれのピーク部分の積分値(面積)比で算出される。このようにして求められた強度比Dは、一般に1-ブテンの1,2付加反応に続いて2,1付加反応が起こる割合、または1-ブテンの2,1付加反応に続いて1,2付加反応が起こる割合を示す尺度と考えられている。したがってこの強度比D値が大きいほど、(b) α -オレフィン(1-ブテン)の結合方向が不規則であること示している。逆にD値が小さいほど、(b) α -オレフィンの結合方向が規則的であることを示しており、規則性が高いと分子鎖は集合しやすく、ランダム共重合体は強度などが優れる傾向にあって好まし

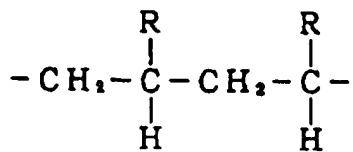
(6) を満たしていることが好ましい。

(4) エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルにおける、 $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度(面積)比D($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)は、0.5以下特に0.3以下であることが望ましい。

【0031】なおこのランダム共重合体の強度比D値は、ランダム共重合体を構成する α -オレフィン(b)の種類によって異なる。ここで ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\beta}$ および $T_{\alpha\alpha}$ は、それぞれ α -オレフィン(b)から導かれる単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類の CH_2 を意味している。

【0032】

【化7】



$T_{\alpha\beta}$

【0037】なお本発明では、後述するように特定の第IVB族メタロセン系触媒を用いてエチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、上記強度比Dが0.5以下であるランダム共重合体を得ているが、たとえばバナジウムなどの第VIB族メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと1-ブテンと7-メチル-1,6-オクタジエンとを共重合させても、上記強度比Dが0.5以下であるエチレン・プロピレン・7-メチル-1,6-オクタジエン共重合体を得ることはできない。このことは、1-ブテン以外の α -オレフィンについても同様である。

【0038】(5) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が1.00~1.50であることが望ましい。

$$B = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_o])$$

(式中、 $[P_E]$ は、ランダム共重合体中の(a)エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_o]$ は、ランダム共重合体中の(b) α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ は、ランダム共重合体における全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である)このB値は、共重合体中における(a)エチレンと(b) α -オレフィンとの分布状態を表わす指標であり、J.C.Randall(Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray(Macromolecules, 10, 773(1977))らの報告に基づいて求めることができる。

【0039】上記のB値が大きいほど、(a)エチレンあるいは(b) α -オレフィンのブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であ

り、共重合体の組成分布が狭いことを示している。なおB値が1.00よりも小さくなるほど共重合体の組成分布は広くなり、このような共重合体は、組成分布の狭い共重合体と比べて、たとえば加硫した場合には強度などの物性を充分に発現しないことがある。

【0040】なお本発明では、後述するように特定の第IVB族メタロセン系触媒を用いてエチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、上記B値が1.00～1.50であるランダム共重合体を得ているが、たとえばチタン系非メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させても、上記範囲のB値を有するエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体を得ることはできない。

【0041】(6) エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体のDSC(示差走査熱量計)で測定されるガラス転移温度Tgは、-50℃以下であることが望ましい。ガラス転移温度Tgが-50℃以下であるランダム共重合体からは、低温柔軟性に優れた熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物を得ることができる。

【0042】なお本発明の共重合体たとえばエチレンと1-ブテンとエチリデンノルボルネン(ENB)とのランダム共重合体は、このランダム共重合体とエチレン、 α -オレフィン、ポリエンの組成比が同じであるエチレンとプロピレンとENBとの共重合体EPDMに比べてガラス転移温度Tgが約5～10℃低く、低温特性に優れる特徴を有する。

【0043】上記のような本発明で用いられるエチレン・エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)の極限粘度から求められる $g\eta^*$ 値は、0.95を超えていることが望ましい。

【0044】この $g\eta^*$ 値は、 $g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{blank}$ で定義される。(ここで、 $[\eta]$ は上記(3)で測定される極限粘度であり、 $[\eta]_{blank}$ はこれと同一重量平均分子量(光散乱法による)を有し、かつエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。)

上記のような特性を有するエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体からは、機械強度、耐候性、耐オゾン性に優れ、しかも耐寒性(低温柔軟性)および耐熱性のいずれにも優れた加硫可能ゴム組成物およびその加硫物を得ることができる。

【0045】上記のような特定のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体は、特定のメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素数3～20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより製造される。

【0046】本発明で用いられるメタロセン系触媒は、[A]メタロセン化合物を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/または[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよく、さらに[A]と、[B]および/または[C]とともに有機アルミニウム化合物[D]とから形成されてもよい。

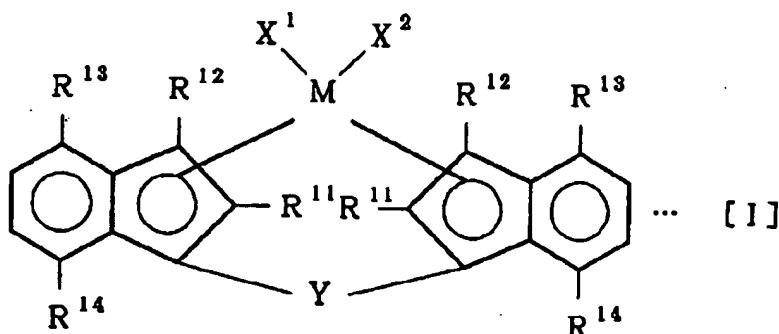
【0047】以下に本発明において、メタロセン系触媒を形成する際に用いられる各成分について説明する。

[A] メタロセン化合物

本発明では、メタロセン化合物[A]として、下記の一般式[I]または[II]で示される化合物が用られる。

【0048】

【化8】



【0049】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

R¹¹およびR¹²

R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハログン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、炭素数1～20のアルキル基

としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチル

フェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレン、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレン、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリール基などが挙げられる。

【0050】これらの炭化水素基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0051】酸素含有基としては、ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0052】イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0053】窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、ジメチルfosfino、ジフェニルfosfinoなどが挙げられる。

【0054】R¹¹は、これらのうちでも炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。またR¹²は水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

【0055】R¹³およびR¹⁴

R¹³およびR¹⁴は、上記に例示したような炭素数1～2のアルキル基である。

【0056】R¹³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。R¹⁴は、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

X¹ およびX²

X¹ およびX² は、水素原子、ハロゲン原子、上記に例示したような炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

【0057】Y

Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹⁵-、-P(R¹⁵)-、-P(O)(R¹⁵)-、-BR¹⁵-または-A₁R¹⁵-【ただし、R¹⁵は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基】であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などであり、R¹⁵は、前記と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0058】これらのうちでも2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることが好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることがより好ましい。

【0059】以下に上記一般式【I】で表されるメタロセン化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-sec-ブチル-1-

クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド。

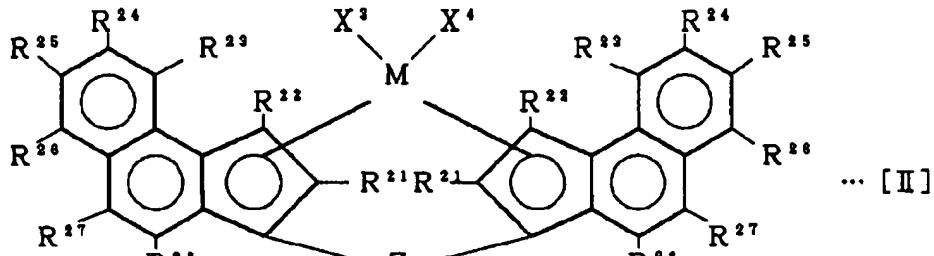
ドなど。

【0060】これらの中で、4位に*i*-プロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。本発明では、通常前記遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0061】上記のような遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。本発明では、メタロセン化合物[A]として、EP-549900号およびカナダ-2084017号に記載された下記式[II]で示される化合物を用いることができる。

【0062】

【化9】



【0063】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。R²¹は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子好ましくはフッ素原子または塩素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素数1～10好ましくは1～4のアルキル基、炭素数6～10好ましくは6～8のアリール基、-NR₂、-SR、-OSiR₃、-SiR₃または-PR₂基(ただしRはハロゲン原子好ましくは塩素原子、炭素数1～10好ましくは1～3のアルキル基または炭素数6～10好ましくは6～8のアリール基)である。

【0064】R²²～R²⁸は、同一でも異なっていてもよく、R²¹と同様の原子または基であり、これらR²²～R²⁸のうち隣接する少なくとも2個の基は、それらの結合

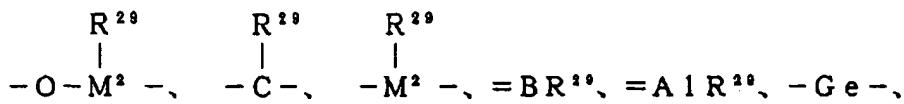
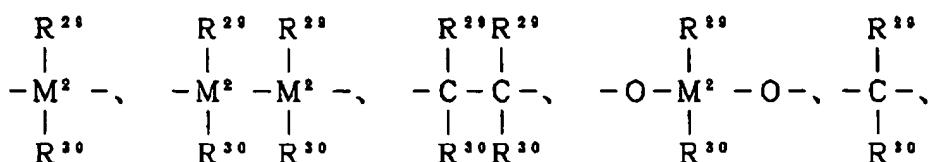
する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成してもよい。

【0065】X³およびX⁴は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素数1～10好ましくは1～3のアルキル基、炭素数1～10好ましくは1～3のアルコキシ基、炭素数6～10好ましくは6～8のアリール基、炭素数6～10好ましくは6～8のアリールオキシ基、炭素数2～10好ましくは2～4のアルケニル基、炭素数7～40好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素数7～40好ましくは7～12のアルキルアリール基、炭素数8～40好ましくは8～12のアリールアルケニル基である。

【0066】

【化10】

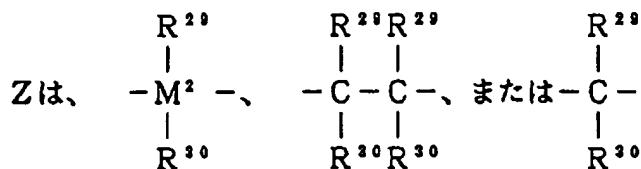
Zは、



【0067】-Sn-R³⁴O-、-SR²⁰=SO、R²⁰O₂、=NR²⁰、=CO、=PR²⁰または=P(O)R

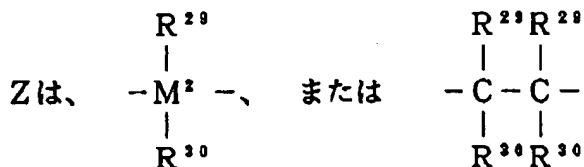
R^{29} である。ただし R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なるっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10好ましくは1～4のアルキル基特にメチル基、炭素数1～10のフルオロアルキル基好ましくはCF₃基、炭素数6～10好ましくは6～8のアリール基、炭素数6～10のフルオロアリール基好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素数1～10好ましくは1～4のアルコキシ基特にメトキシ基、炭素数2～10好ましくは2～4のアルケニル基、炭素数7～40好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素数8～40好ましくは8～12のアリールアルケニル基、炭素数7～40好ましくは7～12のアリールアルキル基である。

【0068】また R^{29} と R^{30} とは、それぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよい。 M^2 は、珪

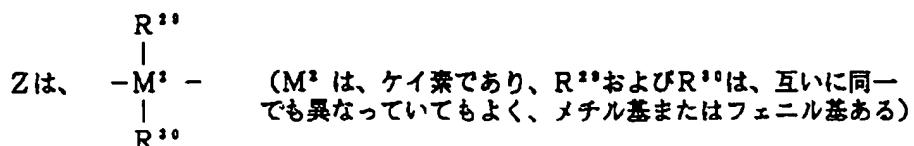


【0072】(M^2 はケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なるっていてもよく、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～10のアリール基である。) である化合物が好ましく、置換基 R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、 $R^{23} \sim R^{27}$ は、炭素数1～4のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

【0073】さらには、 M は、ジルコニウムであり、 R



【0075】(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なるっていてもよく、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～10のアリール基である。) である化合物が好ましく、特に、 M は、ジルコニ



【0077】である化合物が好ましい。以下にこのような式 [II] で示されるメタロセン化合物を数例示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3-6-トリメチル-4,5-ベンゾイン

素、ゲルマニウムまたはスズである。

【0069】上述のアルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、ハロゲン(ハロゲン化)はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特にフッ素原子または塩素原子である。

【0070】このよう式 [II] で示される化合物のうちでも、 M は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 R^{21} は、互いに同じであり、炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^{22} \sim R^{28}$ は、互いに同一でも異なるいてもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なるいてもよく、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子であり、

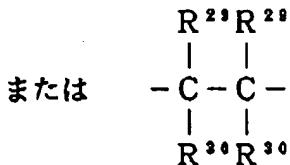
【0071】

【化11】

21 は、互いに同一で炭素数1～4のアルキル基であり、 R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、 $R^{23} \sim R^{27}$ は、同一でも異なるいてもよく、炭素数1～4のアルキル基または水素原子であり、 X^3 および X^4 は、いずれも塩素原子であり、

【0074】

【化12】



ウムであり、 R^{21} は、メチル基であり、 $R^{22} \sim R^{28}$ は、水素原子であり、 X^3 および X^4 は、塩素原子であり、

【0076】

【化13】

デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン

-ビス {1- (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3-6-トリメチル-4, 5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0078】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。本発明では、通常式 [I] または [II] で示されるメタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0079】上記のようなメタロセン化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物

[B] は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0080】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、氷または水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0081】なおこのアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0082】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシリアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニ

ニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0083】これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_x\text{Al}_y(\text{C}_5\text{H}_{10})_z$ (式中、x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである。) で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0084】上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロオクタデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。

【0085】さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。上記の有機アルミニウムオキシ化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

【C】メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられるメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0087】ルイス酸としてはMg含有ルイス酸、A1含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちB含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記一般式で表される化合物が例示できる。

【0088】 $\text{BR}^1 \text{R}^2 \text{R}^3$

(式中、 $\text{R}^1 \text{R}^2$ および R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペントフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス(ペントフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0089】 本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物【A】と反応することによりメタロセン化合物【A】をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリプチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0090】 これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素などが挙げられ、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、

ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシリアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0091】 本発明ではホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)ボレートも挙げることができる。

【0092】 また以下のようないон性化合物も例示できる。
(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

アニオンの塩、例えばビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバデカボレートなど；さらにボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げることができる。これらの化合物はルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

【0093】 ボランおよびカルボラン錯化合物およびカルボランアニオンの塩、例えばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル-

7,9-ジカルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンドカボレートなど；カルボランおよびカルボランの塩、例えば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど、さらに以下のような化合物も例示できる。(なお以下に列挙するイオン性化合物において、対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)フェレート(鉄酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)キュプレート(銅酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)アウレート(金属塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンドカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンドカボレート)クロメート(クロム酸塩)(II I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバドデカボレート)コバルテート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(III)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)クロメート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)マンガネート(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)コバルテート(II I)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウ

ンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)ニッケレート(IV)などが挙げられる。

【0094】上記のようなメタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]は、2種以上組合わせて用いることもできる。

[D] 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物[D]は、たとえば下記一般式(a)で示すことができる。

【0095】

$R^5_n A \mid X_{3-n}$ …(a)
(式中、 R^5 は炭素原子数1～12の炭化水素基であり、Xはハログン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

上記式(a)において、 R^5 は炭素原子数1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0096】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニム、イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハイド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0097】また有機アルミニウム化合物[D]として、下記の式(b)で表わされる化合物を用いることもできる。

$R^5_n A \mid Y_{3-n}$ …(b)
(式中、 R^5 は上記と同様であり、Yは $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7_3$ 基、 $-OA_1R^8_2$ 基、 $-NR^9_2$ 基、 $-SiR^{10}_3$ 基または $-N(R^{11})A_1R^{12}_2$ 基であり、nは1～2であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{12} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロ

ヘキシル基、フェニル基などであり、 R^9 は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{10} および R^{11} はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0098】(i) $R^5nAl(O\text{R}^6)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

【0099】(ii) $R^5nAl(O\text{SiR}^7_3)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_3)$ など。

【0100】(iii) $R^5nAl(OA_1R^8_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OA_1(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OA_1(iso-C_4H_9)_2)$ など。

【0101】(iv) $R^5nAl(NR^9_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5))$ 、 $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ など。

【0102】(v) $R^5nAl(SiR^{10}_3)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)$ など。本発明では、これらのうちでも R^5_3Al 、 $R^5nAl(O\text{R}^6)_{3-n}$ 、 $R^5nAl(OA_1R^8_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^5 がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合させて用いることもできる。

【0103】本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物[A]を含んでおり、たとえば上記したようにメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]とから形成することができる。またメタロセン化合物[A]と、

[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物[A]とともに、有機アルミニウムオキシ化合物[B]と[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とを併用することもできる。またこれらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物[D]を併用することが特に好ましい。

【0104】本発明では、上記メタロセン化合物[A]は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005～0.1ミリモル好ましくは約0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。

【0105】また有機アルミニウムオキシ化合物[B]は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1～10,000モル好ましくは10～5,000モルとなるような量で用いることができる。

【0106】メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5～20モル好ましくは1～10モルとなるような量で用いられる。

【0107】さらに有機アルミニウム化合物[D]は、有機アルミニウムオキシ化合物[B]中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物[C]中のボロン原子1モルに対して、通常、約0～1000モル、好ましくは約0～500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【0108】上記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させると、優れた重合活性でエチレン・α-オレフィン・ポリエン共重合体を得ることができる。

【0109】なおバナジウム系触媒などの第V B族遷移金属化合物系触媒を用いて、エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させても十分な重合活性で共重合体を得ることができない。また第V B族遷移金属化合物系触媒を用いて、たとえばEPDMなどを製造する際には、非共役ポリエンの種類もENBなどのノルボルネン環含有ポリエン類に限定される場合が多い。一方本発明のようにメタロセン系触媒を用いると、非共役ポリエンは、ノルボルネン環含有ポリエン類に限定されることなく、前述したような各種ポリエンたとえばMODなどの鎖状非共役ポリエン類も共重合させることができる。

【0110】本発明では、エチレンと、炭素数3～20のα-オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物[A]、有機アルミニウムオキシ化合物[B]、イオン対を形成する化合物[C]さらには有機アルミニウム化合物[D]をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物[A]を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

【0111】またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素媒体を用いることができ、不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサメチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハログン化炭化水素を用いることができる。これらを組み合わせて用いてもよい。

【0112】上記メタロセン化合物[A]、有機アルミニウムオキシ化合物[B]、イオン対を形成する化合物[C]および有機アルミニウム化合物[D]は、通常 $100\sim200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70\sim100^{\circ}\text{C}$ で混合接触させることができる。

【0113】本発明では、エチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとの共重合は、通常 $40\sim200^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $50\sim150^{\circ}\text{C}$ 特に好ましくは $60\sim120^{\circ}\text{C}$ で、大気圧 $\sim100\text{kg}/\text{cm}^2$ 好ましくは大気圧 $\sim50\text{kg}/\text{cm}^2$ 特に好ましくは大気圧 $\sim30\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で行なうことができる。

【0114】この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

【0115】共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

【0116】また本発明によって上記のような特定のランダム共重合体が得られるが、このランダム共重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

【0117】(B) 有機過酸化物

本発明で用いられる(B)有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシリクロヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-アミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシン)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ- β -イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルヒドロパーオキサイドなどのアルキルパーオキサイド類、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシビレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシフタレートなどのパーオキシエステル類、ジシクロヘキサンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類が挙げられる。これらは2種以上組合わせて用いてよい。

【0118】これらのうちでは、1分半減期温度が $130^{\circ}\text{C}\sim200^{\circ}\text{C}$ である有機過酸化物が好ましく、具体的にジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシリクロヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-アミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイドなどが好ましい。

【0119】熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物
本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、(A)上記のような特定のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体と、(B)有機過酸化物とを含有しており、有機過酸化物(B)を、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.05~10重量部好ましくは1~7重量部の量で含有している。この有機過酸化物(B)の量は、モル換算ではエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100gに対して0.0003~0.05モル好ましくは0.001~0.03モルであることが望ましい。

【0120】このように特定のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)と、これに対して特定量の有機過酸化物(B)とを含有する本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、熱空気により充分に架橋することができ、架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さない架橋物を得ることができる。またこの熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物からは、機械強度、耐へたり性(圧縮永久歪)、耐熱老化性(耐熱性)にも優れた熱空気架橋物を得ることができる。

【0121】本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、多官能性モノマーを含有していくてもよく、多官能性モノマーを含有するエチレン系共重合ゴム組成物からは、熱空気架橋物の表面粘着性を改善することができて好ましい。

【0122】このような多官能性モノマーとしては、具体的には、イオウ、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの(メタ)アクリレート系化合物、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのアリル系化合物、m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0123】このような多官能性モノマーは、有機過酸化物1モルに対して0.5~2モル好ましくはほぼ等モルの量で用いることが好ましい。本発明に係るゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

【0124】このような他のゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)などのイソブレン系ゴム、ブタジエンゴム(BR)、ステレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロブレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0125】さらに從来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)以外の

E P D Mなどを用いることができる。

【0126】また本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の成分を適宜含有することができる。このような他の成分としては、たとえば補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤（安定剤）、加工助剤、さらには発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物、可塑剤、着色剤、発泡剤、他のゴム配合剤などの種々の薬剤などを挙げることができる。他の成分は、用途に応じてその種類、含有量が適宜選択されるが、これらのうちでも特に補強剤、無機充填剤、軟化剤などを用いることが好ましく、以下により具体的に示す。

【0127】補強剤および無機充填剤

補強剤としては、具体的に、S R F、G P F、F E F、M A F、H A F、I S A F、S A F、F T、M Tなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸などが挙げられる。

【0128】無機充填剤としては、具体的に、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化カルシウムなどが挙げられる。本発明に係るゴム組成物は、補強剤および／または無機充填剤を、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して10～300重量部好ましくは10～200重量部の量で含有することができる。

【0129】このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質が向上された加硫ゴムが得られる。また無機充填剤を上記のような量で配合すると、加硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすることができ、またコストを引き下げることができる。

【0130】軟化剤

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用られ、具体的に、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤、コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤、トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質などが用いられる。

【0131】これらのうちでも石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。本発明に係るゴム組成物は、上記のような軟化剤を、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して10～200重量部好ましくは10～150重量部特に

好ましくは10～100重量部の量で含有することができる。

【0132】老化防止剤

本発明に係るゴム組成物は、老化防止剤を含有していると材料寿命を長くすることができて好ましい。この老化防止剤としては、具体的に、フェニルナフチルアミン、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなどの芳香族第二アミン系安定剤、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]メタンなどのフェノール系安定剤、ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル]スルフィドなどのチオエーテル系安定剤、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどのジチオカルバミン酸塩系安定剤、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物などのキノリン系安定剤などが挙げられる。

【0133】さらに老化防止剤として亜鉛華を用いることもできる。これらは2種以上併用することもできる。このような老化防止剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して、10重量部以下好ましくは5重量部以下の量で適宜用いることができる。

【0134】加工助剤

加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。

【0135】加工助剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して、10重量部以下好ましくは5重量部以下の量で適宜用いることができる。

発泡剤

本発明に係るゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。

【0136】発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、ゾジカルボンアミド、ゾビスイソブチロニトリル、ゾシクロヘキシルニトリル、ゾジアミノベンゼン、バリウムゾジカルボキシレートなどのゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒ

ドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、 p, p' -オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、 p -トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。

【0137】これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A) 100重量部に対して、0.5~30重量部好ましくは1~20重量部の量で用いることができる。このような量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比重0.03~0.8 g/cm³の発泡体を製造することができる。

【0138】また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0139】発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A) 100重量部に対して0.01~10重量部好ましくは0.1~5重量部の量で用いることができる。

【0140】本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)、有機過酸化物(B)および必要に応じて上記のような他の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。たとえばパンパリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー類を用いて、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)および他の成分を、80~170℃の温度で3~10分間混練した後、有機過酸化物(B)および必要に応じて多官能性モノマーを加えて、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして通常リボン状またはシート状の熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物(配合ゴム)が得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、共重合体(A)と有機過酸化物(B)さらには多官能性モノマーを同時に混練することもできる。

【0141】熱空気架橋

本発明に係るエチレン系共重合ゴム組成物の加硫物(加硫ゴム)は、上記のような未加硫の配合ゴムを、通常、押出成形機、カレンダーロールなど種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱することができる。

【0142】加硫槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスピーズ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチーム、LCM(熱溶融塩槽)などの方法を用いるこ

とができる、120~270℃の温度で1~30分間加熱することが好ましい。

【0143】成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いないでもよい。金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。上記のように成形・加硫された加硫ゴムは、ウェザーストリップ、ドアーグラスランチャンネル、窓枠、ラジエータホース、ブレーキ部品、ワイパープレードなどの自動車工業部品、ゴムロール、ベルト、パッキン、ホースなどの工業用エチレン系共重合ゴム製品、アノードキャップ、グロメットなどの電気絶縁材、建築用ガスケット、土木用シートなどの土木建材用品、ゴム引布などの用途に用いることができる。

【0144】また発泡剤を含有するゴム配合物を加熱発泡させて得られる加硫発泡体は、断熱材、クッション材、シーリング材などの用途に用いることができる。

【0145】

【発明の効果】本発明に係る熱空気架橋用エチレン系共重合ゴム組成物は、架橋物表面の粘着性が低く、かつ内部には異常発泡を有さず、しかも耐熱老化性(耐熱性)、耐へたり性にも優れた架橋物を得ることができる。

【0146】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0147】なお以下の実施例および比較例において得られたゴム組成物およびこの架橋物は、下記の方法により評価試験した。

〔1〕未架橋ゴム組成物の物性試験

未架橋ゴム組成物の物性は、JIS K 6300に準拠して測定した。

【0148】エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体のガラス転移温度T_gは、示差走査熱量計(DSC)を用いて下記のように測定した。エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体試料を常温(25℃)から20℃/minの速度で180℃まで昇温して、180℃で2分間保った後、-20℃/minの速度で-80℃まで冷却して、-80℃で2分間保った後、再び20℃/minの速度で昇温することにより、T_gを求めた。

〔2〕熱空気架橋ゴムの物性

(1) 引張試験(T_B およびE_B)

架橋ゴムシートを打ち抜いてJIS K 6301に記載されている3号型ダンベル試験片を作製し、該試験片を用いて同JIS K 6301第3項に規定される方法に従って、測定温度25℃、引張速度500mm/minの条件で引張試験を行い、引張破断点応力T_Bおよび引張破断点伸びE_Bを測定した。

(2) 硬さ試験(H_S 硬度)

硬さ試験は、JIS K 6301に準拠してスプリング硬さH_S(JISA硬度)を測定した。

【0150】(3) 老化試験 (AR (T_B)、AR (E_B) および A_H (JIS A))

老化試験は、125°Cで70時間空気加熱老化試験を行ない、老化前の物性に対する保持率、すなわち引張強度保持率AR (T_B)、伸び保持率AR (E_B)、硬さ変化 A_H (JIS A) を求めた。

【0151】(4) 圧縮永久歪試験 (CS)

圧縮永久歪試験は、JIS K 6301に準拠して、-40°Cで22時間後の低温圧縮永久歪 (CS) を求めた。

【0152】低温圧縮永久歪が小さいほど低温柔軟性が良好である。

(5) 架橋表面のケズレ

前記未架橋ゴム組成物のシートを、ギヤー式老化試験機で250°C×6分間熟空気架橋させた後取り出し、直後にHBの鉛筆で架橋表面を引っ掻き、ケズレ状態を観察した。

【0153】

◎：全くケズれないもの

○：ほんの僅かケズレがあるもの

△：少しケズれるもの

×：ずるっと剥がれるもの

(6) 抽出トルエン溶液の濁度

架橋物のトルエンによる抽出溶液の濁度を下記のようにして測定して、これを表面の架橋度すなわち表面粘着性の指標とした。

【0154】未架橋ゴム組成物を、厚さ1mmのシートに分出し、このシートから4cm×5cmの大きさの試験片を打ち抜き、この試験片を200°Cで10分間熟空気架橋した。

【0155】次いで架橋試験片を25°Cのトルエン中に48時間浸漬した後、トルエン溶液の濁度を測定した。以下に実施例で用いたエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体の製造例を示すとともに、結果を表1に示す。

【0156】

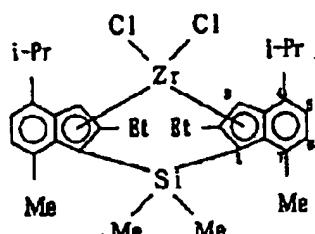
【製造例1】

ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンとの予備接觸、触媒溶液の調製

【0157】

【化14】

ジルコニウム化合物



rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2-エチル

-イソプロピル-1-メチルインデニル)

ジルコニウムジクロリド

ルボルネン（以下ENBともいう）とを共重合させた。

【0161】すなわちまず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.185リットル、上記で得られた触媒溶液を毎時0.015リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度1.7ミリモル/リットル）を毎時0.3リットル、ENBのヘキサン溶液（濃度0.015リットル/リットル）を毎時1.5リットルそれぞれ連続的に供給した。

【0162】また重合器上部から、エチレンを毎時20.0リットル、1-ブテンを毎時15.5リットル、それぞれ連続的に供給した。共重合反応は、80°Cで、かつ平均滞留時間が1時間（すなわち重合スケール5リットル）となるように行った。

【0163】一方重合器下部から抜き出した重合溶液に、メタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100°C、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

【0164】上記のようにして、エチレン・1-ブテン・ENB共重合体が毎時250gの量で得られた。得られ

【0158】所定量の上記のジルコニウム化合物と、メチルアルモキサンのトルエン溶液（アルミニウム原子に換算して1.2ミルグラム原子/m1）とを、暗所において室温下、30分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物Aとメチルアルモキサンとが溶解されたトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液のZr濃度は0.004ミリモル/m1であり、メチルアルモキサン濃度はアルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/m1である。

【0159】次いでこのトルエン溶液に、トルエンに対して5倍の溶液のヘキサンを攪拌下に添加して、下記のようなZr濃度およびメチルアルモキサン濃度の触媒溶液を調製して、これを重合反応用触媒として用いた。

【0160】Zr濃度：0.00067ミリモル/m1
(0.67ミリモル/リットル)

メチルアルモキサン濃度（Al原子に換算して）：0.20ミリモル/m1 (200ミリモル/リットル)

重合

攪拌翼を備えた15リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、エチリデンノ

た共重合体は、エチレンから導かれる単位と、1-ブテンから導かれる単位とを、86/14（モル比）で含有していた。またENBに基づくヨウ素価は10であった。

【0165】該共重合体の135℃デカリソ中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、2.7 dl/gであり、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおけるT $\alpha\alpha$ に対するT $\alpha\beta$ の強度比Dは、0.01未満であり、B値は1.1であり、ガラス転移温度Tgは-56℃であり、g η^* 値は、1.05であった。

【0166】これらの結果を表1に示す。

【0167】

【製造例2～5】製造例1において、重合条件を変えて共重合反応を行った以外は、製造例1と同様にしてエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体を製造した。結果を表1に示す。

【0168】

【表1】

実施例 種類	1	2	3	4	5
α -オレフィン	1-オクタノン	1-オクタノン	1-ブテン	1-ヘキサン	1-オクタノン
エチレン/ α -オレフィン (モル比)	84 /16	75 /25	77 /23	78 /22	79 /21
非共役ポリエン	ENB	ENB	DCPD	ENB	ENB
$[\eta]$ (dl/g)	2.1	2.2	2.6	2.4	1.9
ヨウ素価	10	13	10	14	12
T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B 値	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1
Tg (℃)	-56	-60	-58	-54	-56

ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

DCPD : ジシクロペンタジエン

【0169】

【実施例1～5】上記の製造例1で製造されたエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体および他の成分を表2に示すような配合量で用いた配合ゴム（ゴム組成物）の架橋物を調製した。すなわちエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体、パラフィン系オイル、カーボンブラック、ステアリン酸、亜鉛華1号を、1.7リットルのパンバリーミキサー（神戸製鋼製）を用いて10分混練した。さらに6インチロール（F/B=50/50℃）を用いて、有機過酸化物、トリアリルイソシア

ネート、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合物、酸化カルシウムを添加して混練した後、配合ゴムを分出しし、熱空気式ギアオープンで200℃×10分保持し、厚さ2mmの架橋シートを得た。

【0170】圧縮永久歪（CS）測定用試験片は、架橋シートを直径29mmの円形に打ち抜き、それを6枚重ねたものとした。この架橋シートおよび試験片を用いて上記のような各種物性を評価した。結果を表3に示す。

【0171】

【表2】

成 分		重量部
(A)	エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体	100
軟化剤	パラフィン系オイル	10
	(PW-380 (株)出光興産製)	
無機充填剤	F E F カーボンブラック	90
"	(旭60G (株)旭カーボン製)	
加工助剤	融化カルシウム	5
老化防止剤	ステアリン酸	1
"	亜鉛華1号	5
有機過酸化物	2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合物	1
多官能性モノマー	ジクミルバーオキサイド	3
	トリアリルイソシアヌレート	2

【0172】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
T _e (kg/cm ²)	113	90	96	89	80
E _s (%)	410	430	440	380	400
H _s 硬度(JIS A)	57	55	55	56	56
A R (T _e) (%)	97	103	102	102	105
A R (E _s) (%)	90	87	85	87	88
A _w (J I S A)	+2	+3	+3	+3	+2
C S (-40°C, 22h) (%)	78	45	49	61	58
表面ケズレ	◎	△	△	○	○
トルエン溶液の濃度 (ppm)	0.9	1.4	1.5	0.8	0.7

フロントページの続き

(72)発明者 筒井俊之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 相根敏裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内